

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005354

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-105531
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 5 5 3 1

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 0 5 5 3 1

出 願 人
Applicant(s): 株式会社巴川製紙所

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	145-087
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	G03G 9/08
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所 化成品事業部内
【氏名】	守屋 徹
【特許出願人】	
【識別番号】	000153591
【氏名又は名称】	株式会社 巴川製紙所
【代表者】	井上 善雄
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	013169
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂と着色剤とで構成されている静電荷像現像用トナーであって、前記結着樹脂が、脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）とを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

脂環式オレフィン系樹脂（A）が、環状オレフィン（A 1）と非環式不飽和単量体（A 2）とを構成単位としている共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

非環式不飽和単量体（A 2）がオレフィン系単量体であることを特徴とする請求項 2 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

熱可塑性エラストマー（B）が、オレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、及びスチレン系エラストマーから選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

熱可塑性エラストマー（B）の融点が 60～190℃であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】

脂環式オレフィン系樹脂（A）のメルトフローレート（M a）と、熱可塑性エラストマー（B）のメルトフローレート（M b）との比（M a／M b）が 0.1～20であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

結着樹脂中の脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）との割合〔（A）／（B）〕が重量比で 70／30～99.5／0.5であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】

非磁性一成分現像方式用トナーであることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】

フルカラー用トナーであることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法等に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、電子写真方式の複写機やプリンターなどの画像形成装置は、光導電性を有する感光体上に潜像を形成し、その潜像にキャリアあるいは現像装置の一部を構成する帯電部材との摩擦により摩擦帯電電荷を得た絶縁性トナーを静電的に付着して現像し、次いで形成されたトナー画像を、普通紙、フィルムなどの転写媒体に転写した後、加熱、加圧、溶剤蒸気等により定着させることにより複写画像ないしプリント画像を形成することを基本原理とするものである。

【0003】

このような画像形成装置において、トナーを定着させる方法としては、熱効率が高いこと、高速定着が可能であることなどから、熱ロール定着方式が一般的に用いられている。この方式は、加熱ローラを有する定着機において転写紙を加熱ロールに接触させることによりトナーを定着させるものである。しかし、この方法では、定着時にトナーの一部が加熱ロールの表面に付着して、このトナーが用紙上に再転移して後続の画像を汚してしまう、いわゆるオフセット現象が発生するという問題を有する。さらに、この方式では、転写紙が加熱ロールの表面に巻付いて紙詰まりになる、いわゆる巻付き現象が発生するという問題も有する。このような現象は、加熱ロールにより熔融したトナーの粘弾性が適当でなく、トナーの粘性と弾性のバランスが適当でない場合に発生しやすい。トナーの粘弾性的性質は、トナーの主成分である結着樹脂の種類や、その他の含有成分の種類および含有量により決まる。

【0004】

トナーの主成分である結着樹脂としては、スチレンーアクリル系樹脂やポリエステル系樹脂が一般的に用いられているが、最近、脂環式オレフィン系樹脂（シクロオレフィン系樹脂）が検討されている。脂環式オレフィン系樹脂は、無色・透明性、良好な熱特性（低温定着・高速定着性）、シャープな分子量分布、良好な粉碎性（高生産性、シャープな粒度分布）、低吸水性、無公害等など種々の優れた特性を有しているため、スチレンーアクリル系樹脂やポリエステル系樹脂に代わる結着樹脂として期待されている。しかし、脂環式オレフィン系樹脂は、一般的に分子量分布が狭いために、トナーの定着時において、オフセット現象や巻付き現象が発生しやすく、定着特性が十分ではないという問題がある。

【0005】

オフセット現象や巻付き現象の発生を防止し、定着特性を改善する方法としては、従来より、トナー中に低分子量のワックス類等の離型剤を導入する方法が用いられている。しかし、この方法では、トナー粒子同士が融着したり、あるいは現像器を構成する帯電部材にトナーが融着しやすいので、トナーの耐融着性が悪化しやすく、均一な画像形成の妨げになるおそれがある。さらに、この方法では、トナー製造時において、結着樹脂に、離型剤を均一に分散し、かつ微分散させることが容易ではないので、この分散性が低い場合には、耐融着性が悪化しやすい。また、この分散性を向上させるための成形条件等の選択も容易ではないので、トナーの成形性が十分でない。上記のような問題は、離型剤の導入量が多いほど発生しやすい。したがって、離型剤の導入だけで、耐融着性等の特性を低下させることなく、オフセット現象や巻付き現象などの定着特性を向上させるのは困難である。なお、成形性とは、原材料の分散が良好なトナーの製造のし易さをいう。

【0006】

【特許文献1】 特開2003-114546号公報

【特許文献2】 特開2001-272816号公報

【特許文献3】 特開平10-73959号公報

【0007】

特開2003-114546号公報には、結着樹脂として少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有し、離型剤として添加されるワックスを総量でトナー粒子重量に対して7～20重量%含有し、プリント画像面の光沢度が15以上であることを特徴とするオイルレス定着用フルカラートナーが開示されている。しかし、この文献では、低分子量成分（ワックス）をトナー粒子重量に対して7～20重量%含有しているため、トナー粒子同士が融着したり、あるいは現像器を構成する帯電部材にトナーが融着しやすいので、トナーの耐融着性が悪化しやすい。さらに、この方法では、トナー製造時において、結着樹脂に、多量の低分子量成分を均一に分散し、かつ微分散させることが容易ではないため、トナーの成形性が十分でなく、また、この分散性が低い場合には、耐融着性が悪化しやすい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、結着樹脂が脂環式オレフィン系樹脂を含有する場合であっても、現像により形成されたトナー画像を通常の加熱ロール定着機によって転写紙に定着させる場合において、広い温度範囲において、オフセット現象及び巻付き現象が起こらない、すなわち定着特性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明の他の課題は、定着特性に優れるとともに、耐融着性にも優れる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、前記課題を達成するために鋭意検討した結果、少なくとも、脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）と、着色剤とを熔融混練し、この熔融混練物を粉砕、分級して得られたトナーは、トナー定着時において、オフセット現象及び巻付き現象が起こらない温度範囲が広くなり、かつトナーの耐融着性が改善され、良好なトナー画像を形成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明の静電荷像現像用トナー（以下、トナーと称する）は、少なくとも結着樹脂と、着色剤とで構成されており、前記結着樹脂は、脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）とを含有している（請求項1）。脂環式オレフィン系樹脂（A）は、環状オレフィン（A1）と非環式不飽和単量体（A2）とを構成単位としている共重合体であることが好ましい（請求項2）。非環式不飽和単量体（A2）はオレフィン系単量体であることが好ましい（請求項3）。熱可塑性エラストマー（B）は、オレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、及びスチレン系エラストマーから選ばれた少なくとも一種であることが好ましい（請求項4）。また、熱可塑性エラストマー（B）の融点は60～190℃であることが好ましい（請求項5）。脂環式オレフィン系樹脂（A）のメルトフローレート（Ma）と、熱可塑性エラストマー（B）のメルトフローレート（Mb）との比（Ma/Mb）は0.1～20であることが好ましい（請求項6）。脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）との割合〔（A）/（B）〕は重量比で70/30～99.5/0.5であることが好ましい（請求項7）。また、本発明のトナーは、非磁性1成分現像方式用トナーに適する（請求項8）。また、本発明のトナーは、フルカラー用トナーに適する（請求項9）。

【発明の効果】

【0010】

本発明のトナーは、前記の課題を解決した静電荷像現像用トナーであり、結着樹脂が、脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）とを含有しているため、トナー熔融時において粘弾性特性が適当であり、定着特性に優れる。また、本発明のトナーは定着特性に優れるとともに、耐融着性にも優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のトナーは、少なくとも、脂環式オレフィン系樹脂（Ａ）と熱可塑性エラストマー（Ｂ）とを含有した結着樹脂と、着色剤とで構成される。以下これらについて詳細説明する。

【００１２】

[脂環式オレフィン系樹脂（Ａ）]

脂環式オレフィン系樹脂（Ａ）は、少なくとも１種類の環状オレフィン（Ａ１）を含有し、下記の重合体（ａ）、（ｂ）、（ｃ）等が例示できる。（ａ）１種類の環状オレフィン（Ａ１）で構成されている単独重合体、（ｂ）２種類以上の環状オレフィン（Ａ１）で構成されている共重合体、及び（ｃ）環状オレフィン（Ａ１）と非環式不飽和単量体（Ａ２）とで構成されている共重合体。

環状オレフィン（Ａ１）としては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環環状オレフィン又はこれらの誘導体、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエンなどの環状共役ジエン又はこれらの誘導体、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロデセン、テトラシクロドデセン、ヘキサシクロヘプタデセンなどの多環状オレフィン又はこれらの誘導体、ビニルシクロブタン、ビニルシクロブテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロヘプテン、ビニルシクロオクタン、ビニルシクロオクテンなどのビニル脂環式炭化水素又はこれらの誘導体、スチレンなどのビニル芳香族系単量体の芳香環部分の水素化物又はこれらの誘導体、などの、少なくとも１つの二重結合を有する環式及び／又は多環式オレフィン系化合物が例示できる。これらの環状オレフィン（Ａ１）は単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。前記誘導体としては、アルキル置換体、アルキリデン置換体、アルコキシ置換体、アシル置換体、ハロゲン置換体、カルボキシル置換体等が挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、成形性及び透明性等の観点から、通常、４～３０個、好ましくは５～２０個、より好ましくは５～１５個程度である。

【００１３】

脂環式オレフィン系樹脂（Ａ）は、１種類の環状オレフィン（Ａ１）を構成単位としている単独重合体（ａ）、及び２種類以上の環状オレフィン（Ａ１）を構成単位としている共重合体（ｂ）であってもよいが、環状オレフィン（Ａ１）と非環式不飽和単量体（Ａ２）とを構成単位としている共重合体（ｃ）であることが粉碎性、加工性、機械特性等の点で好ましい。

非環式不飽和単量体（Ａ２）は、環状オレフィン（Ａ１）と共重合可能な非環式不飽和単量体であれば特に制限されないが、例えば、オレフィン系単量体；（メタ）アクリル酸系単量体；例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸 C_{1-6} アルキルエステルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体；例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニル化エステル単量体；例えば、（メタ）アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体；例えば、ブタジエン、１，４－ペンタジエン、イソプレンなどジエン系単量体、等が例示できる。これらの非環式不飽和単量体（Ａ２）は単独で又は２種類以上組み合わせて使用してもよい。非環式不飽和単量体（Ａ２）は、トナーに柔軟性を付与する点から、オレフィン系単量体を用いるのが好ましい。

オレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブチレン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン等の $\alpha-C_{2-10}$ オレフィン（好ましくは $\alpha-C_{2-6}$ オレフィン、さらに好ましくは $\alpha-C_{2-4}$ オレフィン）、イソブテン、イソプレンなどの分枝鎖状オレフィンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独で又は２種類以上組み合わせて使用してもよい。これらのオレフィンのうち、エチレン、プロピレンが特に好ましい。

非環式不飽和単量体（Ａ２）の使用量は、環状オレフィン（Ａ１）１００モルに対して、０～１００モル、好ましくは０～９０モル、さらに好ましくは０～８０モル程度の範囲

から選択できる。

【0014】

脂環式オレフィン系樹脂（A）は、具体的には、エチレン又はプロピレンと、ノルボルネンとの共重合体（エチレンーノルボルネン共重合体、プロピレンーノルボルネン共重合体など）が好ましく使用でき、不飽和二重結合が無く、無色透明で高い光透過率を有するものであるのが好ましい。

【0015】

脂環式オレフィン系樹脂（A）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量が4万以上の分子量体の含有率が10～40wt%であり、かつ分子量40万以上の分子量体の含有率が5～20wt%であることが好ましい。それぞれの分子量体の含有率が前記範囲内からはずれると、成形性や透明性などが十分でない。

【0016】

脂環式オレフィン系樹脂（A）のガラス転移温度は、環状オレフィン（A1）と非環式不飽和単量体（A2）との組成比で決まり、通常、50～200℃程度であり、用途や成形温度に応じて適宜選択できる。トナー用としては、50～80℃、好ましくは50～70℃、さらに好ましくは50℃～65℃程度である。脂環式オレフィン系樹脂（A）のガラス転移温度が80℃を越えて高いと、定着特性が悪化するとともに、剛性や耐衝撃性が高くなるためトナーの成形性も十分でなく、50℃未満の場合は、定着特性が悪化するとともに、耐融着性が低下する。

【0017】

脂環式オレフィン系樹脂（A）は、カルボキシル基、水酸基、アミノ基などを既知の方法により導入してもよい。さらに、カルボキシル基を導入した脂環式オレフィン系樹脂（A）には、亜鉛、銅、カルシウム等の金属の添加により架橋構造を導入してもよい。これらの置換基あるいは金属架橋構造を導入することにより、定着特性が向上するとともに、トナー製造時において、熱可塑性エラストマー（B）など他の樹脂や着色剤との混合性が向上するため、トナーの成形性も向上する。

【0018】

【熱可塑性エラストマー（B）】

熱可塑性エラストマー（B）は、例えば、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、フッ素系エラストマー、シリコーン系エラストマー、イソプレン系エラストマー、ブタジエン系エラストマー、ニトリルブタジエン系エラストマー、塩素化ポリエチレン系エラストマー、クロロプレン系エラストマーなどが使用できる。

前記熱可塑性エラストマー（B）は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。上記の熱可塑性エラストマーのうち、オレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマーが好適に使用できる。

【0019】

オレフィン系エラストマーは、硬質成分が α -オレフィン系単量体で構成され、軟質成分がエチレンー α -オレフィン系共重合体【エチレンープロピレングム（EPR）、エチレンーブチレングム（EBM）など】、エチレンー α -オレフィンージエン共重合体【エチレンープロピレレンジエングム（EPDM）など】等のオレフィン系ゴムで構成されたエラストマーなどが例示できる。前記オレフィン系ゴムは部分架橋されていてもよい。

硬質成分を構成する α -オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の α -C₂₋₁₀オレフィン、好ましくはC₂₋₄オレフィン（特にエチレン、プロピレン）が例示できる。

軟質成分を構成する α -オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の α -C₂₋₁₀オレフィン、好ましくは α -C₃₋₄オレフィン（特にプロピレン）が例示できる。軟質成分

を構成するジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1，4－ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、7－メチル－1，6－オクタジエン等が例示できる。更に、エチレン－ α －オレフィン－ジエン共重合体においては、分岐構造を付与することができ、好ましいジエンとしては、1，9－デカジエン、ノルボルナジエン等が例示できる。

また、オレフィン系エラストマーは、硬質成分と軟質成分とを重合することにより得られる重合系エラストマー、硬質成分と軟質成分とをブレンドすることにより得られるブレンド系エラストマー、硬質成分と架橋EPDM等とをブレンドすることにより得られる架橋系エラストマーなどが例示できる。

【0020】

ポリアミド系エラストマーは、硬質成分がポリアミド単位で構成され、軟質成分が脂肪族ポリエーテルやポリエステル単位で構成されたエラストマーなどが例示できる。

硬質成分を構成するポリアミド単位としては、ナイロン－6、ナイロン－66、ナイロン－610、ナイロン－11、ナイロン－12などが例示でき、ナイロン－6、ナイロン－12が好ましい。

軟質成分を構成する脂肪族ポリエーテルとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリC₂－₆アルキレンオキシド等が例示でき、脂肪族ポリエステルとしては、例えば、脂肪族C₂－₆ジカルボン酸（例えば、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸等）と脂肪族C₂－₆ジオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、1，3－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）とのポリエステル等が例示できる。

【0021】

ポリエステル系エラストマーは、硬質成分がアルキレンアリーレート単位で構成され、軟質成分が脂肪族ポリエーテルやポリエステル単位で構成されたエラストマーなどが例示できる。

硬質成分を構成するアルキレンアリーレートとしては、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等のC₂－₄アルキレンテレフタレートや、エチレンナフタレートやブチレンナフタレート等のC₂－₄アルキレンナフタレート、好ましくはC₂－₄アルキレンテレフタレート（特にブチレンテレフタレート）が例示できる。

軟質成分を構成する脂肪族ポリエーテルとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリC₂－₆アルキレンオキシド等が例示でき、脂肪族ポリエステルとしては、例えば、脂肪族C₂－₆ジカルボン酸（例えば、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸等）と脂肪族C₂－₆ジオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、1，3－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）とのポリエステル等が例示できる。

【0022】

スチレン系エラストマーは、硬質成分がスチレン系単位で構成され、軟質成分がジエン系単位で構成されるエラストマー、例えば、スチレン－ジエン系ブロック共重合体又はその水添物等が含まれる。スチレン－ジエン系ブロック共重合体又はその水添物としては、スチレン－ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン－ブタジエンブロック共重合体、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（SBS）、水添スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン－イソプレンブロック共重合体、水添スチレン－イソプレンブロック共重合体（SEP）、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体（SIS）、水添スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体（SEPS）等が例示できる。ブロック共重合体において、末端ブロックは、スチレンブロック又はジエンブロックのいずれで構成してもよい。

【0023】

前記各エラストマーは、相溶性および成形性の観点から、オレフィン系エラストマー及

びポリアミド系エラストマーは単独で使用してもよいが、ポリエステル系エラストマー及びスチレン系エラストマーは、オレフィン系エラストマーあるいはポリアミド系エラストマーと組み合わせて使用することが好ましい。ポリエステル系エラストマー及びスチレン系エラストマーの使用量は、熱可塑性エラストマー全重量に対して50%以下、好ましくは30%以下である。

【0024】

前記各エラストマーにおいて、硬質成分と軟質成分との割合（重量比）は、硬質成分／軟質成分＝95／5～30／70、好ましくは90／10～50／50、さらに好ましくは90／10～60／40（特に、90／10～70／30）程度である。軟質成分と硬質成分との割合が前記範囲にあることにより、成形性及び機械特性の両立が可能となる。

【0025】

熱可塑性エラストマー（B）の融点は60～190℃の範囲で適宜選択でき、好ましくは80～180℃、さらに好ましくは100～180℃である。融点が60℃未満では、トナーの溶融時において弾性の低下が著しく定着特性が悪化するとともに、耐融着性も悪化し、融点が190℃を越えて高いと、トナーの溶融時において熱可塑性エラストマーの溶融が十分でなく定着特性が悪化するとともに、トナーの製造時において、脂環式オレフィン系樹脂（A）と熱可塑性エラストマー（B）との混合が不十分となり、トナーの成形性も低下する。

なお、融点の測定方法は、ASTM：D3418-82に準じ下記のとおりである。

試料約5mgを計量してアルミ製セルに入れて、示差走査熱量計（DSC）（セイコーインスツルメント社製、商品名：SCC-5200）に載置し、1分間に50mlのN₂ガスを吹き込む。そして、20～220℃の間を1分間あたり10℃の割合で昇温させ、220℃で10分間保持し、次に、220℃から20℃に1分間あたり10℃の割合で降温させ、次に上記条件で2回目の昇温をし、その時の最も高温側に現れる吸熱ピークの頂点の温度を本発明の融点とする。

【0026】

本発明のトナーは、少なくとも、脂環式オレフィン系樹脂（A）と熱可塑性エラストマー（B）とを含有する結着樹脂と、着色剤とで構成される。

脂環式オレフィン系樹脂（A）と熱可塑性エラストマー（B）との割合（重量比）は、（A）／（B）＝70／30～99.9／0.1の範囲から選択でき、好ましくは70／30～99.5／0.5、さらに好ましくは80／20～99／1（特に、90／10～99／1が好ましい）である。熱可塑性エラストマーの割合が少なすぎると、トナーの弾性が低下して、定着特性が悪化し、多すぎるとトナーの成形性が低下するとともに、コスト的にも不利である。

【0027】

脂環式オレフィン系樹脂（A）のメルトフローレート（Ma）と、熱可塑性エラストマー（B）のメルトフローレート（Mb）とのメルトフローレートの比（Ma／Mb）は、0.05～20の範囲から選択でき、好ましくは0.1～20、さらに好ましくは0.1～10程度である。メルトフローレートの比が前記範囲から外れると、脂環式オレフィン系樹脂（A）と熱可塑性エラストマー（B）が混合しにくくなり、トナーの成形性が低下する。

メルトフローレートの測定方法は下記のとおりである。

フローテスター（CF-500、（株）島津製作所製）を用いて、温度200℃、負荷荷重50Nの条件で、1分間に流出した樹脂重量から求めた。

【0028】

本発明のトナーに用いられる着色剤は、黒トナー用としては、ブラック用顔料、カラートナー用としては、マゼンタ用顔料、シアン用顔料、イエロー用顔料等が使用できる。

ブラック用顔料としては、通常、カーボンブラックが使用できる。カーボンブラックとしては、個数平均粒子径、吸油量、PH等に制限されることなく使用できるが、市販品として以下のものが挙げられる。例えば、米国キャボット社製 商品名：リーガル（REG

AL) 400、660、330、300、SRF-S、ステリング(STERLING) SO、V、NS、R、コロンビア・カーボン日本社製 商品名：ラーベン(RAVEN) H20、MT-P、410、420、430、450、500、760、780、1000、1035、1060、1080、三菱化学社製 商品名：#5B、#10B、#40、#2400B、MA-100等が使用できる。これらのカーボンブラックは単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

本発明のトナー中のカーボンブラックの割合は0.1~20重量%の範囲から選択でき、好ましくは1~10重量%、さらに好ましくは1~5重量%(特に1~3重量%が好ましい)である。カーボンブラックの割合が少なすぎると画像濃度が低下し、多すぎると画質が低下しやすく、トナー成形性も低下する。ブラック用顔料としてはカーボンブラックの他、酸化鉄やフェライトなどの黒色の磁性粉も使用できる。

【0029】

マゼンタ用顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209；C.I.ピグメントバイオレット19；C.I.バットレット1、2、10、13、15、23、29、35等が使用できる。これらのマゼンタ用顔料は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

シアン用顔料としてはC.I.ピグメントブルー2、3、15、16、17；C.I.バットブルー6；C.I.アシッドブルー45等が使用できる。これらのシアン用顔料は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

イエロー用顔料としてはC.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、74、83、93、94、97、155、180等が使用できる。これらのイエロー用顔料は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

フルカラー用のカラー用顔料としては、混色性および色再現性の観点から、マゼンタ用顔料はC.I.ピグメントレッド57、122が、シアン用顔料は、C.I.ピグメントブルー15が、イエロー用顔料は、C.I.ピグメントイエロー17、93、155、180が好適に使用できる。

カラー用顔料の割合は、本発明のトナー中に、1~20重量%の範囲から選択でき、好ましくは3~10重量%、さらに好ましくは4~9重量%部(特に4.5~8重量%が好ましい)である。これらの顔料の割合が上記範囲より少な過ぎると画像濃度が低下し、多過ぎると帯電安定性が悪化して画質が低下しやすい。またコスト的にも不利である。

また、カラー用顔料は、予め結着樹脂となり得る樹脂中に高濃度で分散させた、いわゆるマスターバッチを使用してもよい。

【0030】

本発明のトナーには必要に応じて、帯電制御剤、低分子量成分(ワックス類)等を添加してもよい。

帯電制御剤には、正帯電性帯電制御剤と負帯電性帯電制御剤とがある。

正帯電性の帯電制御剤としては、例えばニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の第四級アンモニウム塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート、ピリジウム塩、アジン、トリフェニルメタン系化合物及びカチオン性官能基を有する低分子量ポリマー等が挙げられる。これらの正帯電性の帯電制御剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。これらの正帯電性の帯電制御剤は、ニグロシン系化合物、第四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。

負帯電性の帯電制御剤としては、例えばアセチルアセトン金属錯体、モノアゾ金属錯体、ナフトエ酸あるいはサリチル酸系の金属錯体または塩等の有機金属化合物、キレート化合物、アニオン性官能基を有する低分子量ポリマー等が挙げられる。これらの負帯電性の帯電制御剤は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの負帯電性の帯電制御剤は、サリチル酸系金属錯体、モノアゾ金属錯体が好ましく用いられる。

帯電制御剤の添加量は、トナーに対して、通常、0.1～5重量%の範囲で選択でき、好ましくは0.5～4重量%、さらに好ましくは1～4重量%である。また、帯電制御剤は、カラートナー用には無色あるいは淡色であることが好ましい。

【0031】

本発明のトナーは、離型剤としてワックス類を含有することが好ましい。

ワックス類としては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、変性ポリエチレンワックスなどのポリオレフィン系ワックス、フィッシュアトロブシュワックスなどの合成ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの石油系ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、硬化ひまし油などが挙げられる。

これらのワックスは、単独で又は2種類以上組み合わせて用いることができる。ワックスの含有量は、トナー中に、0.1～10重量%の範囲で選択でき、好ましくは0.5～7重量%、さらに好ましくは1～5重量%である。ワックスの添加量が前記範囲より多すぎると、耐融着性およびトナー成形性が悪化し、少なすぎると、離型性が不十分で、定着特性が悪化する。

【0032】

本発明のトナーには、さらに必要に応じて磁性粉、例えば、コバルト、鉄、ニッケル等の金属、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、マグネシウム、スズ、亜鉛、金、銀、セレン、チタン、タンゲステン、ジルコニウム、その他の金属の合金、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ニッケル等の金属酸化物、フェライト、マグネタイトなどが使用できる。磁性粉の添加量は、トナーに対して、通常、1～70重量%、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%である。磁性粉の平均粒子径は、0.01～3 μ mのものが好適に使用できる。

【0033】

本発明のトナーには、さらに必要に応じて種々の添加剤、例えば、安定剤（例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤など）、難燃剤、防曇剤、分散剤、核剤、可塑剤（フタル酸エステル、脂肪酸系可塑剤、リン酸系可塑剤など）、高分子帯電防止剤、低分子帯電防止剤、相溶化剤、導電剤、充填剤、流動性改良剤などを添加してもよい。

【0034】

本発明のトナーには、さらに必要に応じて他の樹脂、例えば、スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレンー（メタ）アクリル系共重合体樹脂、オレフィン系樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの α -オレフィン樹脂など）、ビニル系樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなど）、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、テルペンフェノール樹脂、ポリ乳酸樹脂、水添ロジン、環化ゴム、熱可塑性ポリイミド等を結着樹脂の一部として添加してもよい。これらの樹脂の添加量は、結着樹脂100重量%に対して30重量%以下の範囲内から適宜選択できる。

【0035】

本発明のトナーは、結着樹脂が、脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）とを含有しているため、無色・透明性、良好な熱特性（低温定着・高速定着性）、シャープな分子量分布、良好な粉砕性（高生産性、シャープな粒度分布）、低吸水性、無公害等の安全性など脂環式オレフィン系樹脂が持つ種々の優れた特性を有するとともに、熱可塑性エラストマーを含有することにより、粘弾性のバランス、機械特性、レオロジー特性が良好となり、優れた定着特性も有する。さらに本発明の静電荷像現像用トナーは、耐融着性優れる。また、本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーの成形性にも優れ

、トナーの製造面でも有利である。

【0036】

本発明のトナーは、流動性付与の観点から、無機微粒子が表面に付着していることが好ましい。無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、カーボンブラック粉末、磁性粉等が挙げられる。これらの無機微粒子は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。これらの無機微粒子のうち、シリカが特に好適に使用できる。

シリカは、平均粒子径、BET比表面積、表面処理など特に制限されなく、用途に応じ適宜選択できるが、BET比表面積は $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるのが好ましく、表面処理された疎水性シリカであるのが好ましい。

【0037】

前記無機微粒子に加えて、本発明のトナーには更に、ポリ4フッ化エチレン樹脂粉末、ポリフッ化ビニリデン樹脂粉末などの樹脂微粉末を付着してもよい。トナーに対してこれらの無機微粒子や樹脂微粉末を添加する割合は、トナー100重量部に対して、0.01～8重量部の範囲から適宜選択でき、好ましくは0.1～5重量部、さらに好ましくは0.1～4重量部（特に0.3～3重量部）である。添加する割合が前記範囲から外れると、トナーの流動性や帯電安定性が低下して、均一な画像が形成しにくい。

【0038】

本発明のトナーは、現像方式によって特に使用が制限されるものではなく、非磁性一成分現像方式、磁性一成分現像方式、二成分現像方式、その他の現像方式に使用できる。磁性一成分現像方式用トナーは、前記段落【0032】に記載の磁性粉を結着樹脂に混合し磁性トナーとして使用し、二成分現像方式用トナーはキャリアと混合して使用する。装置の簡便性やコスト的な観点から、非磁性一成分現像方式用トナーとして使用されることが好ましい。

【0039】

二成分現像方式でのキャリアとしては、例えば、ニッケル、コバルト、酸化鉄、フェライト、鉄、ガラスビーズなどが使用できる。これらのキャリアは単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。キャリアの平均粒子径は $20 \sim 150 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。また、キャリアの表面は、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂などの被覆剤で被覆されていていてもよい。

【0040】

本発明のトナーは、モノクロ用トナーであってもよくフルカラー用トナーであってもよい。モノクロ用トナーでは、着色剤として非磁性トナーには前記段落【0028】に記載のカーボンブラック、磁性系トナーには前記段落【0028】に記載のカーボンブラックの他、前記段落【0032】に記載の磁性粉の内黒色のものが使用できる。フルカラー用トナーでは、着色剤として、前記段落【0029】に記載のカラー用顔料が使用できる。

【0041】

【トナーの製造方法】

本発明のトナーの製造方法は、特に制限されないが、通常、結着樹脂、着色剤、およびその他の添加剤を乾式混合、熱溶融混練して溶融混練物を作製し、ついで該溶融混練物を粉砕および分級して所望の粒子径および粒子形状のトナーを得ることができる。トナーの製造方法は、結着樹脂を重合しながらトナー粒子を得る方法であってもよい。

乾式混合方法としては、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、リボンミキサーなどの攪拌機による方法を用いることができる。

熱溶融混練方法としては、種々の方法、例えば、2軸押出機による方法、パンバリーミキサーによる方法、加圧ローラによる方法、加圧ニーダーによる方法などの慣用の方法を用いることができる。熱溶融混練方法としては、成形性および汎用性の観点から2軸押出機による方法が好ましい。溶融混練物は、2軸押出機により溶融混練し、2軸押出機の先端部の口金（ダイ）より押出すことにより得られる。2軸押出機の混練温度は $50 \sim 220^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 200^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $80 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度である。

本発明に用いる脂環式オレフィン樹脂（Ａ）と熱可塑性エラストマー（Ｂ）は熱溶融混練時での各材料成分の良好なる分散性を配慮したものであるので、製造時の成形性にも優れている。

粉碎方法としては、ハンマーミル、カッターミルあるいはジェットミル等の粉碎機による粉碎方法が挙げられる。

また、分級法としては、通常、乾式遠心分級機のような気流分級機が使用できる。

このようにして得られたトナーの体積平均粒子径は、通常、 $6 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは $6 \sim 9 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $6 \sim 8 \mu\text{m}$ である。体積平均粒子径は、粒度分布測定装置（マルチサイザーⅡ、ベックマン・コールター社製）を用いて測定した体積 50% 径である。

また、トナー表面には、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の攪拌機を用いて攪拌することにより、前記段落【００３６】～【００３７】に記載の無機微粒子および樹脂微粉末を付着させてもよい。

【実施例】

【００４２】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例、比較例で用いた材料成分、物性の測定方法、およびトナーの評価方法を以下に示す。

【材料成分】

<結着樹脂>

ＣＯ：脂環式オレフィン系樹脂（エチレン－ノルボルネン共重合体、ティコナ社製、商品名：ＴＯＰＡＳ ＣＯＣ、重量平均分子量（ M_w ）： $200,000$ 、数平均分子量（ M_n ）： $5,000$ 、 M_w/M_n ： 40 ）

ＴＰＯ：オレフィン系熱可塑性エラストマー（質成分：ポリプロピレン、軟質成分：エチレン－プロピレンゴム、融点 155°C 、出光石油化学（株）製、商品名：Ｒ１１０Ｅ）

ＴＰＥＥ：ポリエステル系熱可塑性エラストマー（硬質成分：ポリブチレンテレフタレート、軟質成分：ポリエーテル、融点 163°C 、東レ・デュポン（株）製、商品名：ハイトレル ４０５７）

<着色剤>

ＰＩＧ．：トナー用シアン顔料Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３（クラリアントジャパン（株）製、商品名：Ｈｏｓｔ ａ ｐ ｅ ｒ ｍ Ｂ ｌ ｕ ｅ Ｂ ２ Ｇ）

<帯電制御剤>

ＣＣＡ：亜鉛塩系帯電制御剤（オリエント化学工業（株）製、商品名：ＢＯＮＴＲＯＮ Ｅ－８４）

<離型剤>

ＷＡＸ：カルナウバワックス（加藤洋行社、商品名：カルナウバワックス２号粉末）

【００４３】

【トナーの評価方法】

１．【定着特性】

トナー４重量部と、ノンコートフェライトキャリア（パウダーテック（株）製、商品名：ＦＬ－１０２０）９６重量部とを混合して、二成分系現像剤を作製した。

次に、この現像剤を使用して市販の複写機（ＳＦ－９８００、シャープ（株）製）により、Ａ４の転写紙に縦 3cm 、横 6cm の帯状の未定着画像を作製した。転写紙上のトナー付着量は、トナー濃度、感光体の表面電位、現像電位、露光量、転写条件等により、およそ 2.0mg/cm^2 に調整した。

ついで、表層がポリ４フッ化エチレンで形成された熱定着ロールと、表層がシリコーンゴムで形成された圧力定着ロールとが、対になって回転する定着機を、ロール圧力が 1Kg f/cm^2 、ロールスピードが 125mm/sec になるように調節し、熱定着ロールの表面温度を $150 \sim 200^\circ\text{C}$ の間で 10°C の間隔で段階的に上昇させて、各表面温度に

において上記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着をおこなった。

定着後、余白部分にトナー汚れが生じるか否かの観察をおこない、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。非オフセット温度領域において、未定着画像を有する転写紙が熱定着ロールの表面に巻付くか否かの観察を行ない、巻付きが発生しない温度領域を非巻付き温度領域とし、非巻付き温度領域の高温側の上限温度を確認した。

【0044】

2. 【耐融着性】

トナーを非磁性一成分方式のQMS2200型プリンタ（ミノルタQMS社製）の現像機に投入し、画像比率が5%のA4原稿を、A4の転写紙に5000枚複写した。5000枚複写後に、現像機の帯電部材（帯電ブレード）にトナーの融着が見られるかどうか、目視により確認した。

○：トナーの融着あり、×：トナーの融着なし

【0045】

3. 【成形性】

2軸押出機により押出された板状の樹脂組成物（C）の、押出方向に対して垂直方向の断面を、光学顕微鏡（倍率400倍）で観察し、脂環式オレフィン系樹脂（A）、熱可塑性エラストマー（B）、着色剤、ワックス等の各材料の混練性（分散の程度）を確認した。

○：各材料が均一に分散し、かつ微分散している。

△：各材料は均一に分散しているが、微分散していない。

×：各材料の分散状態が不均一である。

【0046】

【トナーの作製】

実施例1～4、比較例1～4

トナーの原料としては、脂環式オレフィン系樹脂（A）と熱可塑性エラストマー（B）とで構成された結着樹脂と、着色剤と、帯電制御剤と、離型剤とを表1～2に示す割合で用いた。なお、比較例1～3では、結着樹脂に、熱可塑性エラストマー（B）を用いることなく脂環式オレフィン系樹脂（A）のみを用い、比較例4では、結着樹脂に、熱可塑性エラストマー（B）のみを用いた。

前記各材料を2軸混練押出機（PCM-30、池貝（株）製）を用いて、温度160℃～200℃、吐出量3.5kg/h、回転数250rpmで熔融混練し、厚さ2～3mmの板状の熔融混練物を得た。得られた板状の熔融混練物の断面観察を行ない、前記各材料の成形性を評価した。ついで、熔融混練物を、ジェットミルにて粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して、体積平均粒径が8.5μmのトナー粒子を得た。次に、得られたトナー粒子に対して、体積平均粒子径40nmの疎水性シリカ（RY-50、日本アエロジル（株）製）を0.3重量%と、体積平均粒子径が10nmの疎水性シリカ（H2000/4M、ワッカーケミカル社製）を1.0重量%とを添加し、ヘンシェルミキサーにて、周速40m/sで10分間攪拌混合し、実施例1～4及び比較例1～4のトナーを得た。

得られたトナーの定着特性、耐融着性を評価し、結果を表1および表2に示した。

【0047】

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
材料成分	CO	重量%	84	84	86	84
	TPO	重量%	5	0	0	3
	TPEE	重量%	0	5	5	2
	PIG.	重量%	5	5	5	5
	CCA	重量%	2	2	2	2
	WAX	重量%	4	4	2	4
定着特性	非巻付き上限温度	℃	200	190	190	200
耐融着性	耐融着性	—	○	○	○	○
成形性	材料分散性	—	○	△	○	○

【0048】

【表 2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
材料成分	CO	重量%	89	87	84	0
	TPO	重量%	0	0	0	0
	TPEE	重量%	0	0	0	89
	PIG.	重量%	5	5	5	5
	CCA	重量%	2	2	2	2
	WAX	重量%	4	2	7	4
定着特性	非巻付き上限温度	℃	170	150	180	150℃で オフセット発生
耐融着性	耐融着性	—	×	○	×	×
成形性	材料分散性	—	△	○	×	○

【0049】

表 1～2 から明らかなように、本発明による実施例 1～4 のトナーは、定着性、耐融着性、及び成形性の各種特性に優れている。

これに対して、比較例 1 のトナーは、熱可塑性エラストマー（B）を含有しないため、実施例と比較して、非巻付き上限温度が低い。比較例 2 のトナーは、熱可塑性エラストマー（B）を含有せず、かつ比較例 1 のトナーよりワックスの含有量が少ないため、耐融着性及び成形性は良いものの、非巻付き上限温度が低下している。比較例 3 のトナーは、比較例 1 のトナーよりワックスの含有量が多いため、非巻付き上限温度は高くなるが、耐融着性及び成形性が低下している。比較例 4 のトナーは、脂環式オレフィン系樹脂（A）を含有しないため、150℃でオフセットが発生し、かつ、耐融着性が劣っている。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】結着樹脂として脂環式オレフィン系樹脂を含有する場合であっても、定着時に広い温度範囲において、オフセット現象及び巻付き現象が起こらない、すなわち定着特性に優れ、かつ耐融着性にも優れる静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】少なくとも結着樹脂と着色剤とで構成されている静電荷像現像用トナーであって、前記結着樹脂が、脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）とを含有する。前記脂環式オレフィン系樹脂（A）は、環状オレフィン（A 1）と非環式不飽和単量体（A 2）とを構成単位としている共重合体であることが好ましい。また、熱可塑性エラストマー（B）の融点は60～190℃であることが好ましい。

【選択図】なし

出願人履歴

0 0 0 1 5 3 5 9 1

19900813

新規登録

東京都中央区京橋 1 丁目 5 番 1 5 号

株式会社巴川製紙所